

4/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-60501

(P 2 0 0 1 - 6 0 5 0 1 A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001. 3. 6)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テラト* (参考)

H 0 1 C 7/02

H 0 1 C 7/02

5E034

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-234780

(22) 出願日 平成11年8月20日 (1999. 8. 20)

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 十文字 貞光

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社
フジクラ内

(72) 発明者 今井 隆之

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社
フジクラ内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性樹脂組成物およびそれを用いた P T C 型サーミスタ

(57) 【要約】

【課題】 体積抵抗率が低く、良好な P T C 特性を有し、なおかつ、P T C 型サーミスタを容易に製造できる導電性樹脂組成物を提供すること、また、この導電性樹脂組成物を用いた P T C 型サーミスタを提供すること。

【解決手段】 ポリエチレンと、分子鎖末端が無水マレイン酸やアクリル酸などの極性化合物で変性されたポリエチレンとからなる混合物に、導電性物質を分散させる導電性樹脂組成物とする。混合物中の極性化合物の含有量を 0. 1 ~ 5 0 w t % とすることが好ましい。また、この導電性樹脂組成物を用いて P T C 型サーミスタを構成する。

FP03-0428-
00 WO-TD
04. 4. 20
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子鎖末端が極性化合物で変性されたポリエチレン単体もしくは、ポリエチレンと分子鎖末端が極性化合物で変性されたポリエチレンとからなる混合物に、導電性物質を分散させてなることを特徴とする導電性樹脂組成物。

【請求項2】 極性化合物が0.1～50wt%含有されてなることを特徴とする請求項1記載の導電性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1および請求項2記載の導電性樹脂組成物を用いたことを特徴とするPTC型サーミスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性樹脂組成物およびそれを用いたPTC型サーミスタに関し、とくに、体積抵抗率が低く、良好なPTC特性（正温度係数特性）を有し、なおかつ、金属との接着性に優れた導電性樹脂組成物、および、過電流となる条件下や、温度が急激に上昇する条件下などで用いられ、容易に製造することができる、前記導電性樹脂組成物を用いたPTC型サーミスタに関する。

【0002】

【従来の技術】PTC型サーミスタは、過電流となる条件下や、温度が急激に上昇する条件下などで用いられる電子素子であり、導電性樹脂組成物からなるフィルムやシートなどの両面に、金属箔をラミネートすることによって得られるものである。このPTC型サーミスタに使用される導電性樹脂組成物として、結晶性高分子や非結晶性高分子などの樹脂に、カーボンブラック、金属粉末、グラファイトなどの導電性物質を分散させてなるものなどが用いられている。

【0003】ポリエチレンなどの結晶性高分子を用いた導電性樹脂組成物は、体積抵抗率が低く、温度上昇によって、急峻なPTC特性を示すPTC型サーミスタを形成することができる優れたものである。このPTC特性は、温度変化による結晶性高分子の体積膨張により導電性物質の連鎖が切断され、それに伴って抵抗が上昇することによって発現するものである。このため、急峻なPTC特性を示す結晶性高分子を用いた導電性樹脂組成物は、これを使用して得られたPTC型サーミスタにおいて、例えば、周辺温度が上昇した場合など、急激な温度上昇による熱暴走を防ぐことができ、焼損を起りにくくすることができるという利点を有している。

【0004】しかしながら、この結晶性高分子を用いた導電性樹脂組成物では、これを用いたPTC型サーミスタの製造に際し、結晶性高分子と金属との接着性が弱いため、ラミネートが困難であるという不都合があった。この不都合を軽減するために、結晶性高分子の分子鎖中に極性化合物を導入したもの、例えば、エチレン-酢酸

ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体などを使用して、接着力を向上させた導電性樹脂組成物が用いられている。

【0005】しかしながら、この導電性樹脂組成物は、結晶性高分子中の極性化合物によって結晶化度が抑制されるため、そのPTC特性も抑制されて、急峻なPTC特性が得られないという不都合が生じ、問題となっていた。

【0006】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記事情を鑑みてなされたもので、体積抵抗率が低く、良好なPTC特性を有し、なおかつ、金属との接着性に優れた導電性樹脂組成物を提供することを課題としている。また、この導電性樹脂組成物を用いたPTC型サーミスタを提供することを課題としている。

【0007】

20 【課題を解決するための手段】前記課題は、分子鎖末端が極性化合物で変性されたポリエチレン単体もしくは、ポリエチレンと分子鎖末端が極性化合物で変性されたポリエチレンとからなる混合物に、導電性物質を分散させてなる導電性樹脂組成物によって解決できる。また、混合物中に、極性化合物を0.1～50wt%含有してなる導電性樹脂組成物とすることが望ましい。さらに、前記課題は、この導電性樹脂組成物を用いたPTC型サーミスタとすることによって解決できる。

【0008】

30 【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の導電性樹脂組成物に使用されるポリエチレンとしては、メルトインデックスが0.1～20のものが好ましく、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどが使用される。

【0009】また、ここでの分子鎖末端が極性化合物で変性されたポリエチレン（以下、「変性ポリエチレン」という）としては、メルトインデックスが0.1～20のもの、好ましくは、1～10のものが使用される。前記メルトインデックスが0.1未満のものを使用した場合、成形時の押し出し機にかかる負荷が大きすぎるため好ましくない。また、20を越えるものを使用した場合、成形時の流動性が良すぎて、所定の形状に成形するのが困難なため好ましくない。

40 【0010】変性ポリエチレンとしては、極性化合物を0.1～50wt%含有してなるものなどが好ましく使用される。前記含有量を0.1wt%未満とした場合、金属箔との接着力が不足し、電極の形成が困難となるため好ましくない。また、含有量が50wt%を越える場合、融点近傍での体積膨張が少なく、急峻なPTC特性を発現できなくなるため好ましくない。

50 【0011】また、ここで使用される変性ポリエチレンとしては、分子鎖の末端のみが極性化合物で変性されたポリエチレンなどを用いることができ、例えば、アクリ

ル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの極性化合物で変性されたポリエチレンなどが好ましく使用される。

【0012】さらに具体的には、アクリル酸で変性されたポリボンド1009（ユニロイヤルケミカルズ社（アメリカ）製）、無水マレイン酸で変性されたポリボンド3009（ユニロイヤルケミカルズ社（アメリカ）製）などが好ましく使用される。

【0013】また、ここで使用される導電性物質としては、導電性カーボンブラック、グラファイト、金属粉末などが使用される。ここでの導電性カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルブラック（不活性ブラック）、チャンネルブラック（活性ブラック、硬質ブラック）などが好ましく使用され、粒径が18～75 μ mのもの、好ましくは、30～75 μ mのものなどが使用される。また、グラファイトとしては、天然黒鉛および人造黒鉛のリン片状のもの、土塊状のものなどが使用される。

【0014】混合物中におけるポリエチレンと変性ポリエチレンの混合割合は、重量部比で、ポリエチレン：変性ポリエチレン0：100～90：10の範囲とすることが好ましいが、この混合物全量中に含まれる極性化合物が0.1～50wt%となるように混合比を定めれば、この範囲に限られることはない。したがって、活性化合物の含有量の多い変性ポリエチレンを用いるものでは、変性ポリエチレンの割合を減少すれば良い。

【0015】混合物全量中の極性化合物の含有量を0.1wt%未満とした場合、金属との接着力が十分に得られないため、PTC型サーミスタの製造に際し、金属箔のラミネートが困難となり好ましくない。また、含有量が50wt%を越える場合、導電性樹脂組成物の調製における混練時に、樹脂が混練機の金属部分に接着し、適切な混練効果が得られなくなるため好ましくない。

【0016】また、混合物中に添加される導電性物質の量は、前記混合物100重量部に対して0.1～150重量部の範囲とされる。

【0017】このような導電性樹脂組成物の調製は、ポリエチレンと、変性ポリエチレンからなる混合物に、導電性物質を添加して、分散させることによって行われる。これらの操作は、例えば、ダイノミルやロールミルなどを用いて混練して行われる。

【0018】このような導電性樹脂組成物においては、ポリエチレンと、変性ポリエチレンとからなる混合物を用い、この混合物中に含まれる極性化合物の含有量を0.1～50wt%としたので、変性ポリエチレンの優れた金属との接着力により、金属箔を強固にラミネートすることができ、これを用いたPTC型サーミスタの品質を向上させることができるものとなる。また、導電性樹脂組成物の調製における混練時に、樹脂が混練機の金

属部分に接着するという不都合が生じにくく、容易に製造することができるものとなる。

【0019】また、変性ポリエチレンは、分子鎖末端だけでなく分子鎖中も極性化合物で変性されたポリエチレンと比較して、分子鎖中の結晶化を妨げることがなく、極性化合物による結晶化度の抑制が生じにくいことから、体積抵抗率が低く、良好なPTC特性を有するものとなる。

【0020】さらに、ポリエチレンと、変性ポリエチレンとからなる混合物を用いているため、ポリエチレンの有する利点を生かし、かつ、欠点を軽減することができることから、体積抵抗率が低く、良好なPTC特性を有し、なおかつ、金属箔を強固にラミネートすることができるものとなる。

【0021】本発明のPTC型サーミスタは、前記導電性樹脂組成物を用いたPTC型サーミスタである。このPTC型サーミスタは、フィルム状に形成された前記導電性樹脂組成物の両面に、金属箔をラミネートしてなるものである。

【0022】ここで使用される金属箔としては、例えば、厚みが0.01～1.0mmで、ニッケル、銅、ステンレス、すずメッキ銅、ニッケルメッキ銅などの金属からなるものなどが使用される。

【0023】このようなPTC型サーミスタを製造するには、フィルム状に形成された前記導電性樹脂組成物の両面に、金属箔をラミネートする方法などによって行われる。ここでの導電性樹脂組成物の形成は、通常行われている方法によって行うことができ、前記導電性樹脂組成物を押し出して、プレス機などを用いて、フィルム状あるいはシート状に形成する方法などによって好ましく行われる。また、金属箔のラミネートは、フィルム状あるいはシート状に形成された導電性樹脂組成物を円形などに打ち抜き、両面にこれと同様の形状を有する金属箔を熱プレスなどによって接着する方法などによって行われる。このようにして得られたPTC型サーミスタは、用途に合わせて、所定の寸法に加工されて使用される。

【0024】このようなPTC型サーミスタは、前記導電性樹脂組成物を用いたものであるため、体積抵抗率が低く、良好なPTC特性を有するものとなり、なおかつ、金属箔を強固にラミネートすることができ、前記導電性樹脂組成物と金属箔との接着力の強いものとなる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

（試験例1）無水マレイン酸で分子鎖末端が変性されたポリエチレン（マレイン酸2wt%含有）100重量部に、導電性物質としてカーボンブラックを90重量部添加し、ロールミルを用いて混練して分散させて、導電性樹脂組成物を調製した。この導電性樹脂組成物を、プレス機を用いて厚さ0.24 \pm 0.01mmのシート状に

形成したのち、円形に打ち抜き、ついで同様の形状の金属箔を、前記導電性樹脂組成物の両面に熱プレスすることによって接着し、PTC型サーミスタを作成した。

【0026】(試験例2) アリル酸で分子鎖末端が変性されたポリエチレン(アクリル酸6wt%含有)100重量部を用いて、試験例1と同様にPTC型サーミスタを作成した。

【0027】(試験例3) ポリエチレン100重量部を用いて、試験例1と同様にPTC型サーミスタを作成した。

(試験例4) ポリエチレンと、無水マレイン酸をグラフト重合し、マレイン酸をグラフトした変性ポリエチレン(マレイン酸0.2wt%含有)からなる混合物(マレイン酸0.1wt%含有)100重量部を用いて、試験例1と同様にPTC型サーミスタを作成した。

	導入した 極性基の名称	極性基 導入箇所	20℃での 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	変化倍率	金属箔との 接着強度
試験例1	無水マレイン酸	分子鎖末端	1	10^7	○
試験例2	アリル酸	分子鎖末端	2	10^6	○
試験例3	—	—	—	—	×
試験例4	無水マレイン酸	グラフト	4	10^5	◎

【0030】表1より、試験例1および試験例2は、高い変化倍率を有し、なおかつ、導電性樹脂組成物と金属箔との接着強度が優れているという結果となった。また、極性化合物で変性されていない試験例3では、金属箔との接着強度が低いという結果となり、分子鎖中も極性化合物で変性されている試験例4では、金属箔との接着強度は優れているが、変化倍率が低いという結果となった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の導電性樹脂組成物は、分子鎖末端が極性化合物で変性されたポリエチレンもしくは、ポリエチレンと変性ポリエチレンとからなる混合物に、導電性物質を分散させてなるものである。優れた金属との接着力を有し、金属箔を強固に接着することができ、これを用いたPTC型サーミスタの品質を向上させることができる導電性樹脂組成物とすることができる。また、変性ポリエチレンが、分子鎖

【0028】このようにして得られた試験例1～試験例4のうち試験例1および試験例2は、本発明の実施例であり、試験例3および試験例4は、従来例である。これら試験例1～試験例4のPTC型サーミスタそれぞれについて、次の各項目の測定および評価を行った。

【体積抵抗率】 常温(20℃)の体積抵抗率を測定した。

【変化倍率】 温度150℃の体積抵抗率を測定し、ついで、常温(20℃)の体積抵抗率に対する150℃体積抵抗率の比(変化倍率)を求めた。

【金属箔との接着強度】 導電性樹脂組成物と金属箔を手で引き剥し、その接着強度を調べ、評価した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

末端だけでなく分子鎖中も極性化合物で変性されたポリエチレンを使用した場合と比較して、分子鎖中の結晶化を妨げることがなく、極性化合物による結晶化度の抑制が生じにくいことから、体積抵抗率が低く、良好なPTC特性を有する導電性樹脂組成物とすることができる。

【0032】さらに、極性化合物を0.1～50.0wt%含有することで、金属との接着性に優れたものとなり、なおかつ、導電性樹脂組成物の調製における混練時に、樹脂が混練機の金属部分に接着するという不都合が生じにくく、容易に製造することができ、より一層優れた導電性樹脂組成物とすることができる。

【0033】また、本発明のPTC型サーミスタは、前記導電性樹脂組成物を用いたものである。体積抵抗率が低く、良好なPTC特性を有するものとなり、なおかつ、電極となる金属箔との接着力を高いものとすることができる。